

(61)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C.07 c, 29/4

C.07 c, 31/12

DEUTSCHES



PATENTAMT

(62)

Deutsche Kl.: 12 o, 5/02

Behördliche Urkunde

(10)

(11)

Offenlegungsschrift 2 252 685

(21)

Aktenzeichen: P 22 52 685.8

(22)

Anmeldetag: 27. Oktober 1972

(43)

Offenlegungstag: 2. Mai 1974

Ausstellungspriorität: —

(31)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von tert.-Butanol

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

(72)

 Als Erfinder benannt: Vogel, Hanns-Henning, Dr.; Weitz, Hans-Martin, Dr.;
 Pfeiffer, Toni, Dipl.-Ing.; 6710 Frankenthal

Best Available Copy

ORIGINAL INSPECTED

© 4.74 409 818/1144

10/90

Unser Zeichen: O.Z. 29 492 Ste/L

6700 Ludwigshafen, 25. 10. 1972

Verfahren zur Herstellung von tert.-Butanol

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von tert.-Butanol durch Hydratisierung von Isobutylen unter Verwendung von wäßriger Schwefelsäure.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 1 910 473 ist es bekannt, tert.-Butanol in der Weise herzustellen, daß das Isobutylen bei mäßig erhöhter Temperatur durch Umsetzung mit höchstens 50 %iger wäßriger Schwefelsäure hydratisiert wird und das gebildete tert.-Butanol anschließend durch Vakuumdestillation z.B. als Azeotrop mit 12 % Wasser aus der erhaltenen wäßrig-schwefelsauren tert.-Butanollösung abgetrennt wird. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß danach ein mindestens 12 % Wasser enthaltendes tert.-Butanol erhalten wird. Zur Vermeidung von Rückspaltung des tert.-Butanols in der schwefelsauren Lösung ist die Anwendung eines guten Vakuums bei der destillativen Abtrennung des tert.-Butanols aus der wäßrig-schwefelsauren tert.-Butanollösung erforderlich, wodurch das Verfahren relativ aufwendig wird.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem die Nachteile bei der Abtrennung des tert.-Butanols aus der wäßrig-schwefelsauren tert.-Butanollösung nach dem bekannten Verfahren vermieden werden.

Es wurde nun gefunden, daß man tert.-Butanol durch Hydratisierung von Isobutylen oder isobutylenhaltigen C₄-Kohlenwasserstoffgemischen bei mäßig erhöhter Temperatur mit wäßriger Schwefelsäure und Abtrennung des tert.-Butanols aus der erhaltenen wäßrig-schwefelsauren tert.-Butanollösung in vorteilhafter Weise herstellen kann, wenn man die Umsetzung bei Tem-

peraturen von 20 bis 45°C und unter Verwendung von 20- bis 48-gewichtsprozentiger wäßriger Schwefelsäure durchführt, das tert.-Butanol aus der wäßrig-schwefelsauren tert.-Butanollösung durch Extraktion mit gesättigten oder ein- oder zweifach olefinisch ungesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen oder mit aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder einem Gemisch dieser Kohlenwasserstoffe abtrennt und aus der bei der Extraktion erhaltenen Mischung aus tert.-Butanol und Kohlenwasserstoff bzw. Kohlenwasserstoffgemisch das tert.-Butanol isoliert.

Nach dem neuen Verfahren wird ein praktisch wasserfreies tert.-Butanol in sehr guter Ausbeute und von hoher Reinheit gewonnen.

Es war überraschend, daß nach dem neuen Verfahren in hoher Ausbeute tert.-Butanol gewonnen werden kann, da in der belgischen Patentschrift 685 666 (vgl. Beispiel) beschrieben wird, daß bei der Umsetzung von Isobutylen mit 50 %iger wäßriger Schwefelsäure bei 49°C und anschließender Extraktion des erhaltenen Reaktionsgemisches mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. Propan, kein tert.-Butanol, sondern Isobutylen extrahiert wird. Es war daher nicht vorauszusehen, daß bei der Extraktion gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht Isobutylen, sondern tert.-Butanol, das bekanntlich mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist, abgetrennt und in praktisch wasserfreier Form isoliert werden kann. Während der Extraktion gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren findet praktisch keine Rückspaltung des gebildeten tert.-Butanols unter Bildung von Isobutylen statt.

Für die erfindungsgemäße Hydratisierung kann Isobutylen selbst als Ausgangsstoff eingesetzt werden. Mit besonderem Vorteil werden jedoch die bei den verschiedenen Dehydrier- und Crack-Verfahren anfallenden isobutylenhaltigen C₄-Kohlenwasserstoffgemische für die Hydratisierung als Ausgangsstoff eingesetzt. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird bei der Verwendung von isobutylenhaltigen C₄-Kohlenwasserstoffgemischen das Isobutylen mit ausgezeichneter Ausbeute außerordentlich selektiv hydratisiert. In den C₄-Kohlenwasserstoffgemischen enthaltene

Butene und enthaltenes Butadien-1,3 reagieren dabei nur in Spuren unter Bildung von sek.-Butanol und Buten-1-ol. Als Ausgangsgemisch ist auch ein C_4 -Kohlenwasserstoffgemisch geeignet, das noch geringe Mengen, z.B. weniger als 5 Gewichtsprozent, an Butadien-1,2, Propadien, Propin oder dreifach ungesättigten C_4 -Kohlenwasserstoffen enthält.

Die Hydratisierung des Isobutylens erfolgt bei Temperaturen von 20 bis 45°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 25 bis 40°C. Für die Hydratisierung wird eine 20- bis 48-gewichtsprozentige, vorzugsweise 25- bis 45-gewichtsprozentige, insbesondere 35- bis 45-gewichtsprozentige, wäßrige Schwefelsäure verwendet. Mit besonderem Vorteil wird die Hydratisierung in Gegenwart einer solchen wäßrigen Schwefelsäure durchgeführt, die bereits zusätzlich tert.-Butanol enthält, da hierdurch die Löslichkeit des als Ausgangsstoff verwendeten Isobutylens oder der isobutylenhaltigen C_4 -Kohlenwasserstoffgemische verbessert und die Hydratisierungsgeschwindigkeit des Isobutylens erhöht wird. Falls für die Hydratisierung eine zusätzlich tert.-Butanol enthaltende wäßrige Schwefelsäure verwendet wird, beträgt der Gehalt an tert.-Butanol in der Mischung aus tert.-Butanol und wäßriger Schwefelsäure zweckmäßig 5 bis 45 Gewichtsprozent, vorzugsweise 10 bis 35 Gewichtsprozent.

Die Hydratisierung des Isobutylens kann bei Normaldruck erfolgen. Es ist jedoch zweckmäßig, einen geringen Überdruck, z.B. von 0,01 bis 20 atü, insbesondere 1 bis 10 atü, anzuwenden. Das Isobutylen oder das isobutylenhaltige C_4 -Kohlenwasserstoffgemisch kann dabei je nach Druck und Temperatur für die Umsetzung flüssig oder gasförmig mit der wäßrigen Schwefelsäure in Berührung gebracht werden. Vorzugsweise werden flüssiges Isobutylen oder flüssige isobutylenhaltige C_4 -Kohlenwasserstoffgemische mit der erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Schwefelsäure in Berührung gebracht.

Es ist ein wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung, daß das durch Hydratisierung des Isobutylens entstandene tert.-Butanol aus der erhaltenen wäßrig-schwefelsauren tert.-Butanol-lösung durch Extraktion mit gesättigten oder ein- oder zweifach

olefinisch ungesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen oder mit aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Mischungen dieser Kohlenwasserstoffe abgetrennt wird. Im allgemeinen werden aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 16, vorzugsweise mit 3 bis 12, insbesondere mit 3 bis 8, Kohlenstoffatomen verwendet. Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen werden solche mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Geeignete gesättigte oder ein- oder zweifach olefinisch ungesättigte aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Propan, Butane, Pentane, Hexane, Heptane, Propylen, n-Butene, n-Pentene, n-Hexene, n-Heptene, Cyclopentan, Cyclohexan, Butadien, Isopren und Benzinfraktionen. Als aromatische Kohlenwasserstoffe kommen z.B. in Betracht Benzol, Toluol, Xylol, Äthylbenzol. Mit besonderem Vorteil werden für die Extraktion Kohlenwasserstoffe mit 4 Kohlenstoffatomen bzw. C_4 -Kohlenwasserstoffgemische verwendet. Insbesondere wird aus praktischen Gründen bei der Verwendung von isobutylenhaltigen C_4 -Kohlenwasserstoffgemischen als Ausgangsstoff das nach der Hydratisierung des Isobutylen verbleibende nahezu isobutylenfreie C_4 -Kohlenwasserstoffgemisch (Raffinat) als Extraktionsmittel angewendet.

Zweifach olefinisch ungesättigte aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe mit konjugierter Doppelbindung, wie Butadien oder Isopren, können zwar als solche als Extraktionsmittel eingesetzt werden; im allgemeinen wird man jedoch diese zweifach olefinisch ungesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe mit konjugierter Doppelbindung im Gemisch mit gesättigten oder einfach olefinisch ungesättigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen verwenden. Ein solches Gemisch ist beispielsweise ein butadienhaltiges C_4 -Kohlenwasserstoffgemisch aus einem Crack-Verfahren, aus dem gegebenenfalls das Isobutylen, z.B. durch die erfindungsgemäße Hydratisierung, abgetrennt worden ist.

Die Extraktion wird bei Temperaturen zwischen 0 und 50°C, vorzugsweise zwischen 10 und 45°C, insbesondere zwischen 20 und

40°C, durchgeführt. Aus praktischen Gründen werden Hydratisierung und Extraktion vorteilhaft bei der gleichen Temperatur durchgeführt. Die Extraktion kann bei Normaldruck erfolgen. Es ist jedoch zweckmäßig, einen geringen Überdruck, z.B. von 0,01 bis 20 atü, insbesondere von 1 bis 10 atü, anzuwenden.

Bei der Hydratisierung und bei der Extraktion ist es zweckmäßig, für eine intensive Vermischung der jeweiligen Komponenten zu sorgen. Geeignete Apparate für die intensive Vermischung sind beispielsweise Mischpumpen, pulsierende Kolonnen, die z.B. mit Siebböden oder Füllkörpern ausgerüstet sind, oder hochtourige Rührwerke. Die intensive Vermischung der Komponenten kann jedoch auch unter Verwendung von Düsen vorgenommen werden. Hydratisierung und Extraktion können ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Bei der mehrstufigen Arbeitsweise werden für die Hydratisierung mehrere Hydratisierungs- und Abtrennzonen für das jeweils noch nicht umgesetzte Isobutylene und für die Extraktion mehrere Misch- und Trennungszonen alternativ hintereinander geschaltet. Für die mehrstufige Hydratisierung und bzw. oder Extraktion ist beispielsweise das Mixer-Settler-Prinzip (vgl. Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2. Ausgabe, Band 8, S. 743) geeignet. Bei mehrstufiger Arbeitsweise werden die Komponenten für die Hydratisierung und Extraktion zweckmäßig jeweils im Gegenstrom geführt. Es ist jedoch auch möglich, die Komponenten jeweils im Gleichstrom zu führen.

Bei Verwendung eines isobutylenehaltigen C₄-Kohlenwasserstoffgemisches als Ausgangsstoff kann das nach der Hydratisierung verbleibende, weitgehend isobutylenefreie C₄-Kohlenwasserstoffgemisch allein als Extraktionsmittel verwendet werden. Es ist jedoch auch möglich, dem isobutylenefreien C₄-Kohlenwasserstoffgemisch zusätzlich erfindungsgemäß zu verwendenden Kohlenwasserstoff bzw. zu verwendendes Kohlenwasserstoffgemisch für die Extraktion beizumischen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich und kontinuierlich durchgeführt werden; vorzugsweise wird das Verfahren kontinuierlich durchgeführt. Bei kontinuierlicher Arbeitsweise wird die nach der Extraktion erhaltene, nunmehr an tert.-

Butanol ärmere Schwefelsäure im allgemeinen wieder in die Hydratisierung zurückgeführt, wobei die zurückgeführte Schwefelsäure zweckmäßigerweise einen Gehalt an tert.-Butanol von 5 bis 40 Gewichtsprozent, vorzugsweise 10 bis 35 Gewichtsprozent, insbesondere 10 bis 25 Gewichtsprozent, bezogen auf die Mischung von tert.-Butanol und wäßriger Schwefelsäure, aufweist. Da bei der Hydratisierung Wasser verbraucht wird, ist es bei kontinuierlicher Arbeitsweise erforderlich, der zurückgeführten Schwefelsäure Wasser zuzufügen, damit die erfindungsgemäß anzuwendende Schwefelsäurekonzentration bei der Hydratisierung eingehalten wird.

Die Isolierung des tert.-Butanols aus der bei der Extraktion erhaltenen Mischung aus tert.-Butanol und Kohlenwasserstoff bzw. Kohlenwasserstoffgemisch (Extrakt) erfolgt in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch Destillation. Bei der Isolierung des tert.-Butanols durch Destillation ist es zweckmäßig, aus dem Extrakt vor der Destillation Spuren von Schwefelsäure zu entfernen, beispielsweise durch eine Wäsche des Extraktes mit einer entsprechenden Menge Wasser oder Natronlauge, z.B. in einer Kolonne. Die Destillation des Extraktes kann beispielsweise bei Normaldruck oder auch unter erhöhtem Druck ausgeführt werden. Insbesondere bei der Destillation unter erhöhtem Druck ist es notwendig, die Schwefelsäure möglichst vollständig durch eine Wäsche aus dem Extrakt zu entfernen, um eine säurekatalysierte Rückspaltung von tert.-Butanol während der Destillation zu vermeiden.

In der Fig. 1 wird eine beispielhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens schematisch erläutert. In der Hydratisierungszone H wird das Isobutylen oder isobutylenhaltige C₄-Kohlenwasserstoffgemisch 21 mit gegebenenfalls tert.-Butanol enthaltender wäßriger Schwefelsäure 22 intensiv vermischt. Aus dem in der Hydratisierungszone erhaltenen Gemisch 23 wird in der Extraktionszone E unter Verwendung des erfindungsgemäß für die Extraktion anzuwendenden Kohlenwasserstoffes bzw. Kohlenwasserstoffgemisches 25 tert.-Butanol extrahiert. Die aus der Extraktionszone erhaltene, an tert.-Butanol verarmte Schwefelsäure 31 kann in die Hydratisierungszone H zurückgeführt wer-

den. Bei einer Isolierung des tert.-Butanols aus dem Extrakt durch Destillation wird der Extrakt 26 zweckmäßig im Wäscher W mit Wasser 27 gewaschen. Im allgemeinen wird bei der Wasserwäsche nur eine solche Wassermenge zugesetzt, wie^{sie} bei der Hydratisierung des Isobutylens verbraucht wird. Die im Wäscher W abgetrennten geringen Mengen Schwefelsäure und tert.-Butanol 28 können in die Hydratisierungs- oder vorteilhafterweise in die Extraktionszone zurückgeführt werden. Der gewaschene Extrakt 29 wird in der Destillationszone D in tert.-Butanol 32, welches als Sumpfprodukt abgezogen wird, und das Kopfprodukt 30, das aus dem Kohlenwasserstoff bzw. Kohlenwasserstoffgemisch besteht, aufgetrennt, welches wieder in die Extraktionszone E zurückgeführt werden kann.

Aus dem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen tert.-Butanol läßt sich durch Dehydratisierung ein hochreines Isobutylene gewinnen, welches insbesondere für die Herstellung von hochmolekularen Polymeren des Isobutylens geeignet ist.

Beispiel 1

In einer Apparatur, wie sie in Fig. 2 wiedergegeben ist, wird ein butadienfreies C_4 -Kohlenwasserstoffgemisch 1 mit einem Gehalt von 48 Gewichtsprozent Isobutylene in einem Rührautoklaven R bei $35^\circ C$ und einem Gesamtdruck von 5 ata mit einer Mischung von 80 Gewichtsprozent 41-gewichtsprozentiger wässriger Schwefelsäure und 20 Gewichtsprozent tert.-Butanol in Berührung gebracht. Aus dem Rührautoklaven R wird das erhaltene Reaktionsgemisch 2 kontinuierlich in das Abscheidegefäß S abgezogen. Aus dem Abscheidegefäß S wird die obere Schicht 3 aus dem nahezu isobutylenefreien C_4 -Kohlenwasserstoffgemisch und dem darin gelösten tert.-Butanol und die untere Schicht aus wässriger Schwefelsäure und tert.-Butanol mit einem Gehalt von 28,8 Gewichtsprozent tert.-Butanol in die Extraktionskolonne E übergeführt und zur Extraktion des tert.-Butanols im Gegenstrom mit flüssigem C_4 -Kohlenwasserstoffgemisch 13 in Berührung gebracht. Am Sumpf der Extraktionskolonne E wird eine an tert.-Butanol verarmte Mischung aus tert.-Butanol und wässriger Schwefelsäure 9 abgezogen und gegebenenfalls nach Zugabe von Wasser 10 über Leitung 11 wieder in den Autoklaven R zurückgeführt.

Am Kopf der Extraktionskolonne E wird ein Gemisch aus C₄-Kohlenwasserstoffgemisch und tert.-Butanol 5 erhalten, das zur Entfernung von noch vorhandenen geringen Mengen an Schwefelsäure im Wäscher W im Gegenstrom mit so viel Wasser 6 gewaschen wird, wie bei der Hydratisierung des Isobutylens verbraucht worden ist. Am Sumpf des Wäschers W wird ein Gemisch aus tert.-Butanol, Schwefelsäure und Wasser 7 abgezogen, der aus dem Abscheidegefäß S ablaufenden Mischung aus Schwefelsäure und tert.-Butanol zugemischt und so der Extraktionskolonne E über Leitung 8 wieder zugeführt. Am Kopf des Wäschers W wird ein schwefelsäurefreies Gemisch 12 aus tert.-Butanol und C₄-Kohlenwasserstoffgemisch abgezogen, welches in der Destillationskolonne D destilliert wird. Am Kopf der Destillationskolonne D wird ein isobutylenfreies C₄-Kohlenwasserstoffgemisch erhalten, von dem eine Teilmenge 13 wieder der Extraktionskolonne E zugeführt wird. Der Raffinatstrom 14 ist ein nahezu isobutylenfreies C₄-Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Gehalt von 4,06 % Isobutylene. Am Sumpf der Destillationskolonne D wird als Strom 15 tert.-Butanol in einer Reinheit von mehr als 99,8 % abgezogen. Die Mengen und die Zusammensetzung der wichtigen Ströme sind in der nachstehenden Tabelle angegeben:

T a b e l l e 1

	1	2	3	4	5	6+10	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Isobuten	0,48	0,022	0,022	-	0,064	-	-	-	-	-	-	0,064	0,042	0,022	-
Butadien	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Butane/Butene	0,52	0,58	0,520	0,06	1,532	-	-	0,06	0,06	-	0,06	1,532	1,012	0,520	-
tert.-Butanol	-	1,402	0,172	1,230	0,625	-	0,020	1,250	0,797	-	0,797	0,605	-	-	0,605
H ₂ SO ₄	-	1,307	0,025	1,282	0,025	-	0,025	1,307	1,307	-	1,307	-	-	-	-
H ₂ O	-	1,734	0,025	1,709	0,025	0,147	0,172	1,881	1,881	-	1,881	-	-	-	-
sek.-Butanol															
Buten-1-ol-3															
Diisobuten															
	1,00	5,045	0,764	4,281	2,271	0,147	0,217	4,498	4,045	-	4,045	2,201	1,054	0,542	0,605

409818/1144

Aus der erhaltenen tert.-Butanolmenge (Strom 15) 0,605 kg/h ergibt sich eine Ausbeute von 94,5 % der Theorie, bezogen auf eingesetztes Isobutylene. Die Menge an gebildetem Diisobutylene beträgt weniger als 0,3 % des eingesetzten Isobutylens.

Beispiel 2

Man arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben, wobei jedoch ein C₄-Kohlenwasserstoffgemisch der folgenden Zusammensetzung verwendet wird:

Isobutylene	30,8 Gewichtsprozent	
Butadien-1,3	44,3	"
cis-Buten-2	1,0	"
trans-Buten-2	3,2	"
Buten-1	14,6	"
n-Butan	5,6	"
i-Butan	0,5	"

100,0 Gewichtsprozent

Die Ausbeute an tert.-Butanol beträgt, bezogen auf eingesetztes Isobutylene, 93,8 %. Das erhaltene tert.-Butanol enthält weniger als 0,05 Gewichtsprozent Buten-1-ol-3. In dem bei der Destillation erhaltenen Raffinat sind weniger als 4 Gewichtsprozent Isobutylene enthalten. Die katalytische Dehydratisierung des erhaltenen tert.-Butanols über Aluminiumoxid ergibt ein Isobutylene mit einem Butadiengehalt von weniger als 350 Gewichts-ppm.

Beispiel 3

Man arbeitet wie in Beispiel 2 beschrieben, wobei jedoch eine Mischung aus 45-gewichtsprozentiger wässriger Schwefelsäure und tert.-Butanol mit einem Gehalt von 20 Gewichtsprozent tert.-Butanol verwendet wird. Das erhaltene tert.-Butanol enthält weniger als 0,2 Gewichtsprozent Buten-1-ol-3.

Beispiel 4

In einer pulsierenden Füllkörperkolonne, die einen inneren Durchmesser von 25 mm aufweist und 2 m hoch mit Glasringen von 5 mm Durchmesser gefüllt ist, werden unter einem Druck von 4 atü

409818/1144 -11-

280 g/h eines C₄-Kohlenwasserstoffgemisches mit 1 150 g/h einer Mischung von 41-gewichtsprozentiger wäßriger Schwefelsäure und tert.-Butanol, die 20 Gewichtsprozent tert.-Butanol enthält, bei einer Temperatur von 30 bis 35°C im Gegenstrom geführt. Die Verweilzeit des C₄-Kohlenwasserstoffgemisches in der Kolonne beträgt etwa 15 bis 30 Minuten. Zulauf und Ablauf sind so einreguliert, daß sich die Phasengrenze oberhalb der Füllkörperschüttung ausbildet. Die organische Phase wird in einer Menge von 97,1 g/h im oberen Teil der Kolonne abgezogen. Die organische Phase enthält als Teilmenge bereits 11,8 Gewichtsprozent tert.-Butanol, welches durch die C₄-Kohlenwasserstoffe aus der Schwefelsäurephase extrahiert worden ist. Am Sumpf der Kolonne werden 1 232,9 g/h tert.-butanolhaltige wäßrige Schwefelsäure abgezogen, welche 26,3 Gewichtsprozent tert.-Butanol sowie 1 bis 2 Gewichtsprozent gelöste C₄-Kohlenwasserstoffe enthält. Die organische Phase wird nach dem Entspannen bei Normaldruck destilliert, wobei als Raffinat 83,2 g C₄-Kohlenwasserstoffgemisch und als Sumpfprodukt 11,5 g/h tert.-Butanol erhalten werden. Die Zusammensetzung des C₄-Einsatzgemisches und des Raffinates ist in der nachfolgenden Tabelle 2 angegeben:

Tabelle 2

	C ₄ -Einsatzgemisch	Raffinat
Butadien-1,3	0,10 %	0,18
cis-Buten-2	6,47 %	11,66
trans-Buten-2	9,88 %	17,81
Isobutylen	46,67 %	3,89
Buten-1	25,90 %	46,69
n-Butan	9,08 %	16,35
i-Butan	1,90 %	3,42
Summe	100,00 %	100,00

Die am Sumpf der Füllkörperkolonne abgezogene tert.-butanolhaltige wäßrige Schwefelsäure wird zur Gewinnung von weiterem tert.-Butanol anschließend analog wie im nachfolgenden Beispiel 5 beschrieben in einer pulsierenden Füllkörperkolonne bei 35°C

bei einem Druck von 4 atü mit einem nahezu isobutylenfreien C₄-Kohlenwasserstoffgemisch im Gegenstrom extrahiert.

Beispiel 5

3 581 g einer Mischung aus tert.-Butanol und 40-gewichtsprozentiger Schwefelsäure, die einen Gehalt von 30 Gewichtsprozent tert.-Butanol aufweist, wird im Verlauf von 5 Stunden in einer pulsierenden Füllkörperperkolonne, wie sie in Beispiel 4 beschrieben ist, bei einem Druck von 4 atü und einer Temperatur von 35°C mit 948 g eines C₄-Kohlenwasserstoffgemisches der in Spalte I der nachstehend angegebenen Tabelle 3 wiedergegebenen Zusammensetzung im Gegenstrom geführt. Am Sumpf der Kolonne werden 3 280,3 g tert.-butanolhaltige wäßrige Schwefelsäure mit einem Gehalt von 22,7 Gewichtsprozent tert.-Butanol und einem Gehalt von 1 bis 3 Gewichtsprozent C₄-Kohlenwasserstoffen abgezogen. Am Kopf der Füllkörperperkolonne werden 1 248,7 g organische Phase abgezogen, die 25,8 Gewichtsprozent tert.-Butanol und 1,58 Gewichtsprozent H₂SO₄ sowie 1,74 Gewichtsprozent Wasser enthält. Die organische Phase wird entspannt, mit Wasser verdünnt und anschließend bei Normaldruck destilliert. Als Kopfprodukt dieser Destillation werden 885 g C₄-Kohlenwasserstoffgemisch erhalten, das die in Spalte II von Tabelle 3 wiedergegebene Zusammensetzung aufweist. Der Rückstand der Normaldruckdestillation enthält 322,2 g tert.-Butanol.

Tabelle 3

	I	II
Buten-1	39,54	39,32
cis-Buten-2	15,93	15,84
trans-Buten-2	24,18	24,03
Isobuten	3,06	3,59
n-Butan	15,29	15,24
iso-Butan	1,62	1,61
Butadien-1,3	0,39	0,37

Beispiel 6

In einer pulsierenden Füllkörperkolonne - wie in Beispiel 4 beschrieben - werden im Verlauf von 4 Stunden 2 815 g eines durch/^{die}erfindungsgemäße Hydratisierung erhaltenen Gemisches aus 2 015,5 g 43-gewichtsprozentiger wäßriger Schwefelsäure und 799,5 g (= 28,4 Gewichtsprozent) tert.-Butanol bei einem Druck von 4 atü und einer Temperatur von 45°C mit 704 g eines C₄-Gemisches extrahiert, das die in der nachstehenden Tabelle 4, Spalte I, angegebene Zusammensetzung hat:

Tabelle 4

	I	II
Buten-1	39,34	38,96
cis-Buten-2	15,93	15,78
trans-Buten-2	24,11	23,87
Isobuten	3,40	4,35
n-Butan	15,22	15,07
iso-Butan	1,62	1,60
Butadien-1,3	0,38	0,37

Am Sumpf der Kolonne werden 2 614,8 g wäßrige Schwefelsäure abgezogen, die nur noch 22,5 Gewichtsprozent tert.-Butanol enthält. Als organische Phase werden am Kopf der Kolonne 949,9 g abgezogen. Die organische Phase enthält 1,3 Gewichtsprozent Schwefelsäure und 1,5 Gewichtsprozent Wasser sowie 22,3 Gewichtsprozent tert.-Butanol. Die organische Phase wird wie im Beispiel 4 beschrieben entspannt und bei Normaldruck die C₄-Kohlenwasserstoffe abdestilliert. Man erhält als Destillat 711 g C₄-Schnitt der in obiger Tabelle 4, Spalte II, angegebenen Zusammensetzung. Im Rückstand der Destillation verbleiben 212,2 g tert.-Butanol. Aus der Zusammensetzung des C₄-Gemisches in obiger Tabelle 4, Spalte II, folgt, daß unter den Bedingungen nur 1,15 Gewichtsprozent des im Zulauf zur Kolonne vorhandenen tert.-Butanols zu Isobutylen dehydratisiert wurden.

Beispiel 7

Wie im Beispiel 4 beschrieben, wird das Isobutylene in einem Isobutylene und Butadien-1,3 enthaltenden C_4 -Gemisch hydratisiert. Dazu werden im Verlauf von 4 Stunden 4 936 g einer Mischung aus 40-gewichtsprozentiger wäßriger tert.-butanolhaltiger Schwefelsäure mit einem Gehalt von 20 Gewichtsprozent tert.-Butanol mit 680 g eines C_4 -Kohlenwasserstoffgemisches im Gegenstrom geführt. Das C_4 -Gemisch hat die in der nachfolgenden Tabelle 5, Spalte I, angegebene Zusammensetzung. Im oberen Teil der Kolonne werden 524,2 g organische Phase abgezogen. Die abgezogene organische Phase enthält 1,5 Gewichtsprozent Schwefelsäure, 1,8 Gewichtsprozent Wasser und 14,0 Gewichtsprozent tert.-Butanol. Die organische Phase wird entspannt und in einer Tiefkühlfalle kondensiert. Das aus der kondensierten organischen Phase durch Destillation als Kopfprodukt erhaltene Raffinat hat die in der nachfolgenden Tabelle 5, Spalte II, angegebene Zusammensetzung:

Tabelle 5

	I	II
Butadien-1,3	44,3	60,77
cis-Buten-2	1,0	1,37
trans-Buten-2	3,2	4,39
Isobuten	30,8	5,07
Buten-1	14,6	20,03
n-Butan	5,6	7,68
i-Butan	0,5	0,68

Das bei der Destillation als Sumpfprodukt zurückbleibende tert.-Butanol enthält weniger als 0,03 Gewichtsprozent Buten-1-ol-3 und weniger als 0,2 Gewichtsprozent Diisobutylene. Im unteren Teil der Kolonne werden 5 091,8 g wäßrige tert.-butanolhaltige Schwefelsäure abgezogen mit einem Gehalt von 22,9 Gewichtsprozent tert.-Butanol. Aus dieser wäßrigen, tert.-butanolhaltigen Schwefelsäure wird weiteres tert.-Butanol analog wie im Beispiel 5 beschrieben durch Extraktion isoliert.

Beispiel 8

Verfährt man wie in Beispiel 7 beschrieben, jedoch unter Verwendung von 45-gewichtsprozentiger wäßriger Schwefelsäure, so

409818/1144

enthält das Raffinat nur noch 3,2 Gewichtsprozent Isobutylen. Das erhaltene tert.-Butanol enthält 0,05 Gewichtsprozent Buten-1-ol-3 und weniger als 0,4 Gewichtsprozent Diisobutylen.

Beispiel 9

In einer pulsierenden Füllkörperkolonne werden im Verlauf von 4 Stunden 3 125 g eines Gemisches aus 43-gewichtsprozentiger wäßriger Schwefelsäure mit einem Gehalt von 30 Gewichtsprozent tert.-Butanol, welches analog zu Beispiel 4 erhalten worden ist, mit 680 g n-Pentan bei 40 bis 45°C und einem Druck von 4 atü im Gegenstrom extrahiert. Die organische Phase wird in einer Menge von 760 g im oberen Teil der Kolonne abgezogen. Die organische Phase enthält 15,10 Gewichtsprozent tert.-Butanol, 0,80 Gewichtsprozent Schwefelsäure und 0,95 Gewichtsprozent Wasser. Am Sumpf der Kolonne werden 3 055,9 g wäßrige Schwefelsäure abgezogen, die noch 26,9 Gewichtsprozent tert.-Butanol und 1,9 Gewichtsprozent n-Pentan enthält. Das nach Entspannung der organischen Phase durch Destillation erhaltene n-Pentan enthält weniger als 0,8 Gewichtsprozent Isobutylen.

Beispiel 10

In einer pulsierenden Füllkörperkolonne werden im Verlauf von 4 Stunden 3 008 g eines Gemisches aus 43-gewichtsprozentiger wäßriger Schwefelsäure mit einem Gehalt von 30 Gewichtsprozent tert.-Butanol, welches analog zu Beispiel 4 erhalten worden ist, mit 722 g n-Heptan bei 35 bis 40°C und einem Druck von 4 atü im Gegenstrom extrahiert. Am oberen Teil der Kolonne wird die organische Phase in einer Menge von 747,5 g abgezogen. Die organische Phase enthält 8,83 Gewichtsprozent tert.-Butanol, 0,94 Gewichtsprozent Schwefelsäure, 1,12 Gewichtsprozent Wasser und weniger als 0,7 Gewichtsprozent Isobutylen. Am Sumpf der Kolonne werden 2 982,5 g wäßrige Schwefelsäure abgezogen, die noch 27,8 Gewichtsprozent tert.-Butanol und 2,05 Gewichtsprozent n-Heptan enthält.

Beispiel 11

In einer pulsierenden Füllkörperkolonne werden im Verlauf von 4 Stunden 2 902 g eines Gemisches aus 43-gewichtsprozentiger wäßriger Schwefelsäure mit einem Gehalt von 30 Gewichtsprozent

tert.-Butanol, welches analog zu Beispiel 4 erhalten worden ist, mit 754 g Benzol bei 35 bis 40°C und einem Druck von 4 atü im Gegenstrom extrahiert. Die organische Phase wird in einer Menge von 866,1 g im oberen Teil der Kolonne abgezogen. In der organischen Phase sind 15,1 Gewichtsprozent tert.-Butanol, 1,14 Gewichtsprozent Schwefelsäure, 1,20 Gewichtsprozent Wasser und weniger als 0,6 Gewichtsprozent Isobutylen enthalten. Am Sumpf der Kolonne werden 2 789,9 g wäßrige Schwefelsäure abgezogen, die noch 26,3 Gewichtsprozent tert.-Butanol und 1,58 Gewichtsprozent Benzol enthält.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von tert.-Butanol durch Hydratisierung von Isobutylen durch Umsetzung von Isobutylen oder isobutylenhaltigen C₄-Kohlenwasserstoffgemischen bei mäßig erhöhter Temperatur mit wäßriger Schwefelsäure und Isolierung des tert.-Butanols aus der erhaltenen wäßrig-schwefelsauren tert.-Butanollösung, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen von 20 bis 45°C unter Verwendung von 20- bis 48-gewichtsprozentiger wäßriger Schwefelsäure durchführt, das tert.-Butanol aus der wäßrig-schwefelsauren tert.-Butanollösung durch Extraktion bei Temperaturen von 0 bis 50°C mit gesättigten oder ein- oder zweifach olefinisch ungesättigten aliphatischen, cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen oder mit aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder einem Gemisch dieser Kohlenwasserstoffe abtrennt und aus der bei der Extraktion erhaltenen Mischung aus tert.-Butanol und Kohlenwasserstoff bzw. Kohlenwasserstoffgemisch das tert.-Butanol isoliert.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

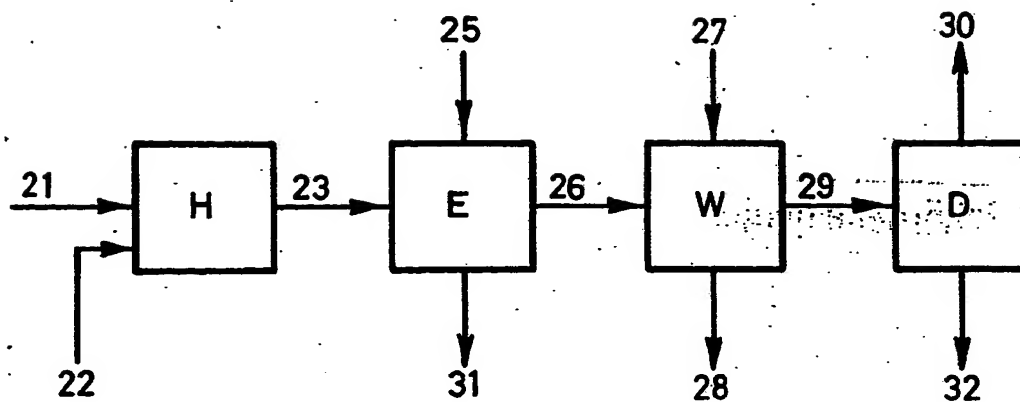
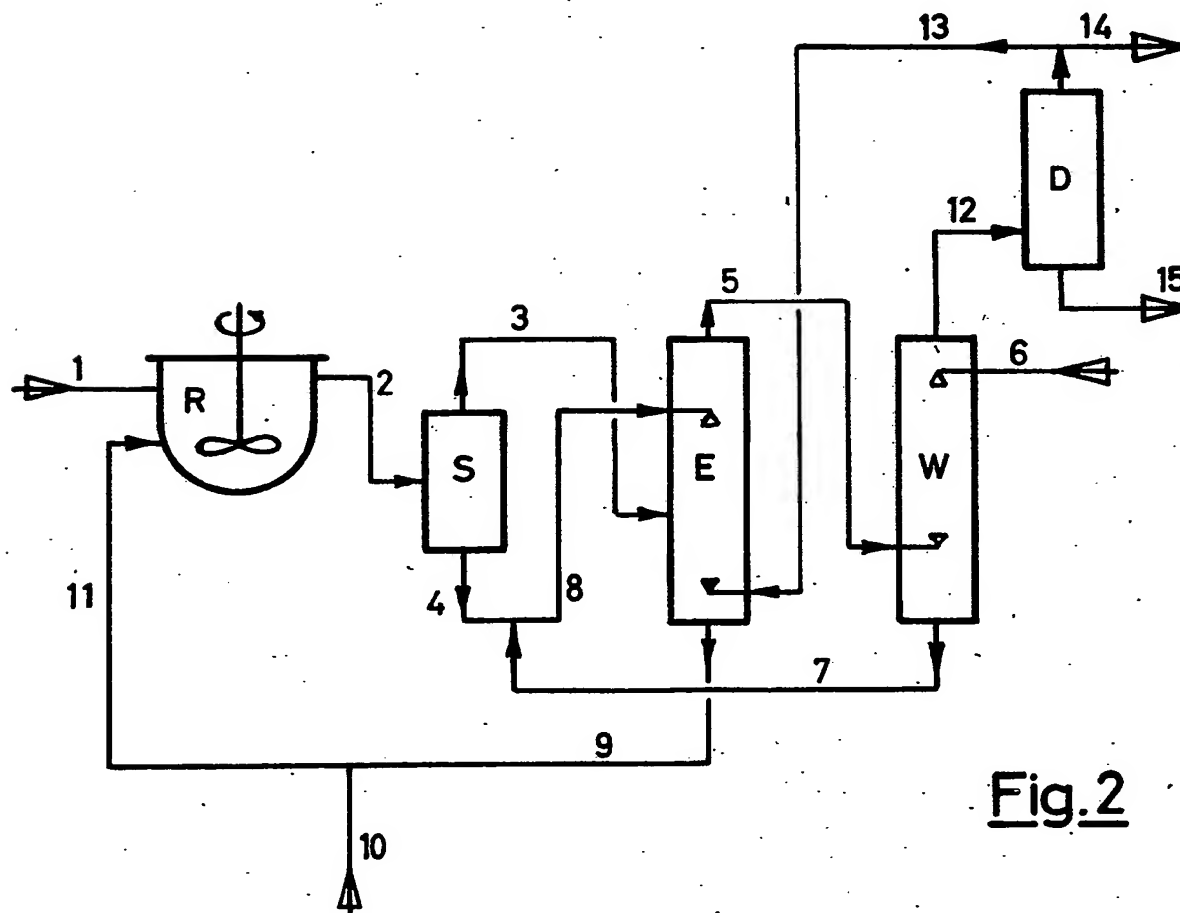
he

Zeichn.

12
Leerseite

ORIGINAL UNRECORDED

- 19.

Fig.1Fig.2

409818/1144

120 ~~409818~~ 5-02 AT:27.10.82 OT:02.05.74

ORIGINAL INSPECTED

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)